

**Vysoká Škola báňská-Technická Universita Ostrava
Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství
Katedra tepelné techniky - Ústav průmyslové keramiky**

SOUHRN DISERTAČNÍ PRÁCE

VLIV STRUSKOVÝCH REŽIMŮ NA ENERGETICKOU BILANCI A ZVÝŠENÍ ŽIVOTNOSTI ŽÁROVZDORNÉ VYZDÍVKY EOP PŘI VÝROBĚ STŘEDNĚ A VYSOCE LEGOVANÝCH OCELÍ

**IMPACT OF SLAG PRACTISE MODE ON EAF ENERGY BALANCE AND
REFRACTORY LINING PERFORMANCE BY MEDIUM AND HIGH ALLOYED
STEEL PRODUCTION**

Doktorská disertační práce byla vypracována na Katedře tepelné techniky – Ústavu průmyslové keramiky Fakulty metalurgie a materiálového inženýrství Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava v doktorském studiu.

DOKTORAND: Ing. Martin Novák

FORMA DOKTORSKÉHO STUDIA: kombinovná

OPONENTI: prof. Ing. Augustín Varga, CSc. HF TU Košice

prof. Ing. Pavel Rašman, CSc. HF TU Košice

Ing. Michal Příbyl, Phd. Promat Praha

OBHAJOBA: 21.6.2011 v 10.00 hod. v místnosti D 206.

S disertační prací je možno se seznámit na studijním oddělení Fakulty metalurgie a materiálového inženýrství, místnost A 136, VŠB – TU Ostrava, 17.listopadu 15, 708 33 Ostrava - Poruba.

OBSAH

1 ÚVOD	4
1.1 Stručný souhrn problematiky výroby elektrooceli	4
CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE	5
3 SPECIFIKA VÝROBY ELEKTROOCELI V OCELÁRNĚ PILSEN STEEL	6
4 ENERGETICKÉ BILANCE	7
4.1 Koblův model	8
4.2 Porovnání energetické a časové náročnosti taveb při obou struskových technologiích	9
5 OPOTŘEBENÍ ŽÁROVZDORNÉHO ZDIVA VE STRUSKOVÉM PÁSMU	12
5.1 Úvod do teorie suché pěny	12
5.1.2 technické provedení technologie pění v nístěji EOP	14
5.2 Zóny vyzdívky EOP	17
5.3 Příprava vzorků	21
5.4 Použité metody	21
6 ZÁVĚRY PRAKTICKÉ ČÁSTI	23
7 SUMMARY	26
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	27

1 ÚVOD

1.1 Stručný souhrn problematiky výroby elektrooceli

Výroba oceli v elektrické obloukové peci (dále EOP) v kombinaci s libovolným systémem sekundární metalurgie je velmi rozšířeným postupem výroby pro všechny typy ocelí. Byl plně rozvinut v sedmdesátých letech minulého století a EOP v něm zastávala funkci pouze natavovacího pecního agregátu ve kterém se provádí pouze metalurgické operace odfosfoření a částečné úprava chemického složení ocelové lázně dle předpisu vyráběné značky. Většinou se jedná o dosažení předepsaného obsahu uhlíku popř. manganu a síry. Dále se lázeň teplotně homogenizuje a ohřívá na odpichovou teplotu. Všechny ostatní ocelářské pochody jsou prováděny na stanovištích sekundární metalurgie. Ocel takto vyrobená v elektrické peci se nazývá předtavená lázeň a je de facto tekutým polotovarem pro další technologické kroky.

Podle počtu stanovišť sekundární metalurgie, které se zapojují do výrobního řetězce dané značky oceli se dělí výrobní na duplexní, či triplexní.

V dalším hledisku klasifikace stanic mimopecní metalurgie (dále SM – sekundární metalurgie) se přihlíží k tomu, zdali probíhají ocelářské rafinační pochody za atmosférického tlaku, nebo v podmínkách vakua. Konkrétní typ stanoviště je volen v závislosti na charakteru vyráběných ocelí a druhu finálního výrobku, tedy na typu koncového produktu.

EOP lze dělit na dva základní typy a to za prvé na pece konvenční s přerušovaným provozem, které se dále dělí dle výkonu transformátoru na LHP pece (pece nízkého příkonu), SHP pece (pece středního příkonu) a konečně UHP pece (vysoce příkonové pece). Tyto pece jsou typické tím, že vsázka je do nich vkládána seshora sázecími koši, tato operace probíhá s vypnutým transformátorem a odklopeným pecním víkem. To v praxi znamená ovšem energetické ztráty.

Druhým typem jsou kontinuální pece, které jsou zásobovány vsázkou bez přerušení vlastní tavby, tedy bez vypnutí oblouku. Vsázka je do nich dopravována speciálními transportéry ve stěně pece. Je u nich také využíván rekuperační předeheřev vsázky odpadním pecním plynem.

Z hlediska celkové produkce je pochodem EOP – SM vyráběno více jak 45 % světové produkce oceli. Oproti nejrozšířenějšímu pochodu vysoká pec - konvertor je vždy elektroocel dražší a to hlavně díky energetické náročnosti vlastní tavby. Proto veškeré snahy v posledních dvaceti letech byly zaměřeny na snižování energetických nákladů taveb.

Bylo tohoto dosaženo zejména diverzifikací vkládané energie mezi elektrickou a chemickou, která je vždy levnější. Jedná se hlavně o energii kyslíku, zemního plynu a vysoce uhlíkatých ropných derivátů. Podrobně se této problematice věnuje kapitola 3.1.9 této práce. Také se výrazně změnila funkce pecní strusky. Byly částečně potlačeny její rafinační schopnosti a je preferována co nejeefektivnější duální saturace za účelem co nejrychlejšího nástupu stádia pěnivé vrstvy. Tavení pod pěnivou struskou výrazným způsobem snižuje energetickou náročnost taveb a snižuje opotřebení žárovzdorné vyzdívky pece.

Dále se lépe využívá energie odpadních plynů, tavící proces je veden v mírném přetlaku a v pecní atmosféře je dospalován oxid uhelnatý na oxid uhličitý. Nejvyspělejší pecní systémy kontinuálně vyhodnocují podíl CO, CO₂ a O₂ v pecním plynu a regulují jak intenzitu podávání chemické energie do pecního prostoru tak i množství odsávaných spalin.

Jako další byly vyvinuty, vyzkoušeny a aplikovány nové vyzdívkové systémy. V některých částech EOP byla žárovzdorná vyzdívka nahrazena vodou chlazenými prvky. Jedná se zejména o víko a stěny pece. V oblastech s vyzdívkou byl kladen důraz na minimalizování tepelných ztrát a byly použity a uvedeny do praxe nové typy izolačních a jisticích vyzdívek.

Výše uvedenými kroky se podařilo snížit spotřebu elektrické energie z průměrných 645 kWh·t⁻¹ v roce 1985 až po „magických“ 200 kWh·t⁻¹ dosažených v roce 2009. U nejmodernějších pecních systémů, které mají kontinuální podávání vsázky je již průměrná spotřeba kolem 180 kWh·t⁻¹. Výše uvedené hodnoty jsou vztaženy k vyrobené tuně oceli.

Nutno však podotknout, že tyto typy pecí vyrábějí pouze uhlíkové oceli a nízkolegované oceli a to v masivním měřítku. U těchto pecí se používá částečně do vsázky i surové železo jako tekutá fáze. Tvoří vlastně přechod mezi pochodem EOP – SM a BOF konvertor – SM.

Pro výrobu speciálních ocelí se používají pouze konvenční pece a to buď SHP či UHP. Vlastní výrobní technologie je většinou duplexní, u náročnějších značek triplexní. Stanoviště mimopecní metalurgie jsou téměř výhradně konstruovány na vakuové rafinační pochody zpracování oceli.

2 CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE

1. Prokázat vliv použití technologie pěnivé strusky na snížení energetické náročnosti tavby v podmínkách ocelárny Pilsen Steel a porovnat výsledky s teoretickým předpokladem včetně komentáře odchylek. Bude proveden detailní popis soustavy elektrická oblouková pec včetně vstupních a výstupních fází dle jednotlivých komponent soustavy a jejich vzájemné vazby. EOP je chápána jako ohraničený energetický systém (energetická soustava, dále ES), se svojí vlastní hmotnostní a tepelnou bilancí.

Dále budou při detailním popisu jednotlivých komponent diskutovány způsoby přenosů tepla v každém z nich, zejména v žárovzdorné vyzdívce pece.

Na vybraném souboru taveb bude porovnána jejich energetická náročnost vzhledem k používané technologii strusky. Cílem je prokázat a kvantifikovat energetickou úsporu technologie pěnivé strusky při výrobě středně a vysoce legovaných ocelí.

2. Porovnat morfologii povrchu žárovzdorného zdiva struskové čáry při technologii pěnivé a tekuté strusky. Určit a popsat korozní mechanismy při interakci na fázovém rozhraní struska-zdivo, vždy pro danou technologii strusky. Prokázat pozitivní vliv technologie pěnivé strusky na opotřebení vyzdívky EOP.

3 SPECIFIKA VÝROBY ELEKTROOCELI V OCELÁRNĚ PILSEN STEEL

Ocelárna podniku Pilsen Steel vyrábí speciální oceli, zejména oceli středně a vysoce legované se zaručenou mikročistotou. Veškerá hutní výroba je ve firmě Pilsen Steel realizována v elektroocelárně, která zásobuje další dva provozy a to jak kovářnu (cca 60 % produkce), tak i slévárnu oceli, která je umístěna přímo v licích polích ocelárny. Plzeňská ocelárna je tedy elektroocelárnou se zcela integrovanou slévárnou a z hlediska produktu pouze s ingotovou výrobní cestou.

Tavicí agregáty mají kapacitu 70 tun a 40 tun tekuté fáze s pecní transformátory 15 MW u obou pecí. První větší pec je vybavena přídavnou kyslíkovou technologií „Jet-box“ při instalovaném výkonu 15 MW. Tato pec produkuje převážně středně a vysoce legované oceli se středním obsahem uhlíku pro použití v energetice (to platí většinou pro oceli pro tváření), nebo oceli na odlitky pro stavbu strojírenských celků.

Z hlediska procesního je tavba vedena pouze jednostruskovou technologií. Je provedena oxidační perioda včetně prvního varu. Chemická energie během tavby se používá jednak ve fázi natavování pro řezání vsazeného šrotu a odpadů, v dalších etapách tavby pro injektáž vzpěnovadel za účelem tvorby pěnivé vrstvy. Je snahou co nejdelší dobu tavby vést pod pěnivou struskou. Ve speciálních případech lze uhlík do pece podávat i v závěru tavby pro částečnou dezoxidaci oceli. Během natavování vsázky lze modifikovat vznikající pecní strusku struskotvornými přísadami či legovat již rozplavenou lázeň. Toto je prováděno pátým otvorem v pecním víku speciálním podavačem, který je napojen na vlastní zásobníky přísad. Navažování a přeprava přísad je řízena automaticky z velínu pece.

Průměr pece je 4650 mm, což při průměrné vsázce 65 t znamená hloubku lázně kolem 1200 mm. Lázeň je ze dna nístěje promíchávána třemi dmyšnami pro dmýcháním inertních plynů, podle potřeby argonu nebo dusíku. Odpich je bezstruskový, agregát je vybaven třideskovým pecním šoupětem. Struska se slévá během procesu do struskového boxu. Pokud se v nístěji nadměrně nahromadí struska, je pec i s lázní odpíchuta do „sucha“. V tomto případě před umístěním vyrobené šarže na stanoviště mimopecní rafinace je nutno provést přelití lázně do jiné pánve, aby se omezilo riziko smísení pecní strusky se syntetickou struskou používanou na stanovišti sekundární metalurgie.

Druhá pec o menší kapacitě je používána pro výrobu menších objemů taveniny pro výše uvedenou skupinu ocelí, nebo jsou v ní vyráběny nerezavějící oceli pro široké průmyslové použití. Tato skupina ocelí je charakterizována dvoustruskovým ocelářským pochodem, tedy oxidační a rafinační periodou. Pevně jsou jako vsázka používány těžké chromové odpady a šrot. Struska obsahuje tedy mnoho oxidů chromu a není proto zpěňována. Tavby jsou tedy vedeny pod tekutou struskou. Jedinou používanou kyslíkovou aplikací je dvevní hořák.

Vzhledem k diverzifikaci pecních agregátů lze v jednom okamžiku mít k dispozici od 35 do 150 tun tekuté fáze. Této skutečnosti je uzpůsoben i pánvový park, který disponuje rafinačními pánvami o objemech: 35, 60, 90, 120 a 150 tun oceli.

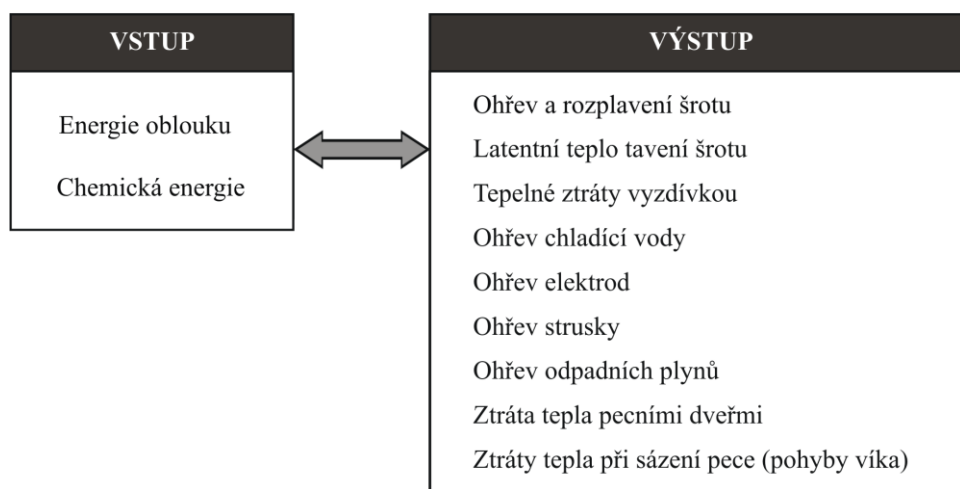
Sekundární metalurgii tvoří v ocelárně Pilsen Steel dvě stanoviště. Prvním je systém ASEA-SKF s jedním pracovištěm pro ohřev a legování a s druhým pro vakuové zpracování oceli. Dalším je zařízení VOD kesonového typu se spalitelnou tryskou pro dmýchání kyslíku do ocelové lázně za podmínek vakua. Měsíčně vyrábí ocelárna kolem 12 000 tun ocelových ingotů.

Mezi hlavní specifika ocelárny Pilsen Steel tedy patří:

- výkonově slabé pecní transformátory EOP,
- plně integrovaná slévárna oceli v prostorách ocelárny,
- velmi dobře diverzifikovaná stanoviště sekundární metalurgie.

4 ENERGETICKÉ BILANCE

Základní energetické blokové schéma EOP je uvedeno na obr. 1.



Obr. 1 Blokové schéma energetické bilance EOP

Existují i jiné způsoby sestavení energetické bilance pece. Velmi zajímavý je pohled M. Bendy [15], kde je energetická bilance EOP stanoveno takto:

$$P_{už} = P_p - P_{od} \quad (W) \quad (1)$$

kde: $P_{už}$ je užitečný tepelný příkon (W),
 P_p - příkon přivedený do pecního prostoru (W),
 P_{od} - příkon odvedený z pecního prostoru (W).

Tepelné toky ve vztahu 2 lze ještě dále dělit podrobněji. Přivedený výkon P_p lze rozdělit na výkon elektrického oblouku a výkon exotermních chemických reakcí. Pro moderní výrobu elektrooceli je vždy důležité dobře nastavit poměr těchto energií pro každý pecní agregát. Hlavně záleží na druhu vyráběných ocelí a výrobnosti pece. Odvedený výkon P_{od} je detailněji určen rovnicí (3).

$$P_{od} = P_{dir} - P_{out} - P_{ak} \quad (W) \quad (2)$$

kde: P_{od} je odvedený výkon (W),
 P_{dir} - přímé tepelné ztráty (W),
 P_{out} - tepelné ztráty vnějším povrchem pece (W).
 P_{ak} - výkon akumulovaný ve vyzdívce (W)

Poslední dva členy v rovnici 3 v součtu tvoří tepelnou ztrátu vyzdívky pece. Člen P_{out} (W) reprezentuje veškeré tepelné ztráty vnějším povrchem pece, P_{ak} (W) představuje tepelný výkon akumulovaný ve vyzdívce - entalpii vyzdívky. Výše zmíněné dva členy určují energetické vlastnosti vyzdívky pecní nádoby (reaktoru) a někdy se uvádějí pouze jedním parametrem. Zatímco první člen rovnice P_{dir} (W) představuje přímé tepelné ztráty a to zejména ztrátu tepla spaliny, sáláním otevřenými pecními dveřmi, sáláním vyzdívky a elektrod při otevřeném víku a ohřev chladicí vody ve všech pecních elementech.

Jednotlivé algoritmy vytvoření těchto bilancí závisí jednak na typu EOP, používané vsázce a také historicky na době kdy byla bilanční rovnice sestavována. V této disertační práci byl používán Kohlův model.

4.1 Kohlův model

První, lineární model z roku 1992. Další modifikace byla již regresní model se zohledněním dospalování CO v pecní nádobě. Ještě větší rozšíření zaznamenala varianta 3 z roku 1999, která počítá již s různými druhy vsázky jako DRI, HBI, surové železo a uvažuje též kontinuální či diskontinuální provoz pece. Tento model dosáhl výborné shody a masového rozšíření. Do dnešních dob je používán pro rychlou predikci energetické náročnosti pece. Poslední verze z roku 2002 byla vyladěna na databázi více jak šedesáti pecí, přičemž u každé bylo analyzováno kolem 5500 taveb. Je rozšířena o možnost sázení „šredru“ (jemně nadrceného kovového šrotu s definovanou zrnitostí, hustotou a garantovaným obsahem uhlíku) a počítá též se tepelnou ztrátou u vodou chlazených pecí. Přehled těchto rovnic je uveden v rovnicích 3, 4 a 5.

Velmi zajímavá je varianta z roku 2001, která bilancuje pec na výrobu nerezových ocelí o jmenovité kapacitě nístěje 145 tun bez palivových hořáků. Je počítáno se sázením těžkých chromových vratů a legováním niklovými briketami během vlastní tavby. Rovnice je uvedena ve vztahu 3. Je bilancována měrná energetická náročnost výroby vztažená na 1 t oceli W_R (kWh·t⁻¹). Rovnice jsou uvedeny v původně publikovaných tvarech.

$$W_R = 100 + 100 \cdot \left(\frac{M_E}{M_A} - 1 \right) + 600 \cdot \frac{M_Z}{M_A} + 1,7 \cdot (C_A - 600) + 1,85 \cdot (C_S + \tau_N) - 1 \cdot V_G - 1,3 \cdot V_L \quad (\text{kWh} \cdot \text{t}^{-1}) \quad (3)$$

Postupný vývoj Kohlova modelu vyjadřují rovnice (4) a (5), příp. model pro výrobu žárovzdorných ocelí je uveden v rovnici (6).

$$W_R = 100 + 100 \cdot \left(\frac{M_E}{M_A} - 1 \right) + 600 \cdot \frac{M_Z}{M_A} + 1,7 \cdot (C_A - 600) + 1,85 \cdot (C_S + \tau_N) - 1 \cdot V_G - 1,3 \cdot V_L - 1,8 \cdot V_N + 10 \cdot \frac{M_{DRI,HBI}}{M_A} - 300 \cdot \frac{M_{HM}}{M_A} - 5 \cdot CON \quad (\text{kWh} \cdot \text{t}^{-1}) \quad (4)$$

$$\begin{aligned}
W_R = & 100 + 100 \cdot \left(\frac{M_E}{M_A} - 1 \right) + 600 \cdot \frac{M_Z}{M_A} + 1,7 \cdot t_A - 600 + \\
& + 1,85 \cdot (t_S + \tau_N) - 1 \cdot V_G - 1,3 \cdot V_L - 1,8 \cdot V_N + 10 \cdot \frac{M_{DRI,HBI}}{M_A} - \\
& - 300 \cdot \frac{M_{HM}}{M_A} - 50 \cdot \frac{M_{SHR}}{M_A} + NV \cdot (W_V - W_{Vm}) \quad \text{[kWh} \cdot \text{t}^{-1}]
\end{aligned} \tag{5}$$

$$\begin{aligned}
W_R = & 91 + 150 \cdot \left(\frac{M_E}{M_A} - 1 \right) + 100 \cdot \frac{M_Z}{M_A} + 1,35 \cdot t_A - 600 + \\
& + 1,43 \cdot (t_S + \tau_N) - 1 \cdot V_L \quad \text{[kWh} \cdot \text{t}^{-1}]
\end{aligned} \tag{6}$$

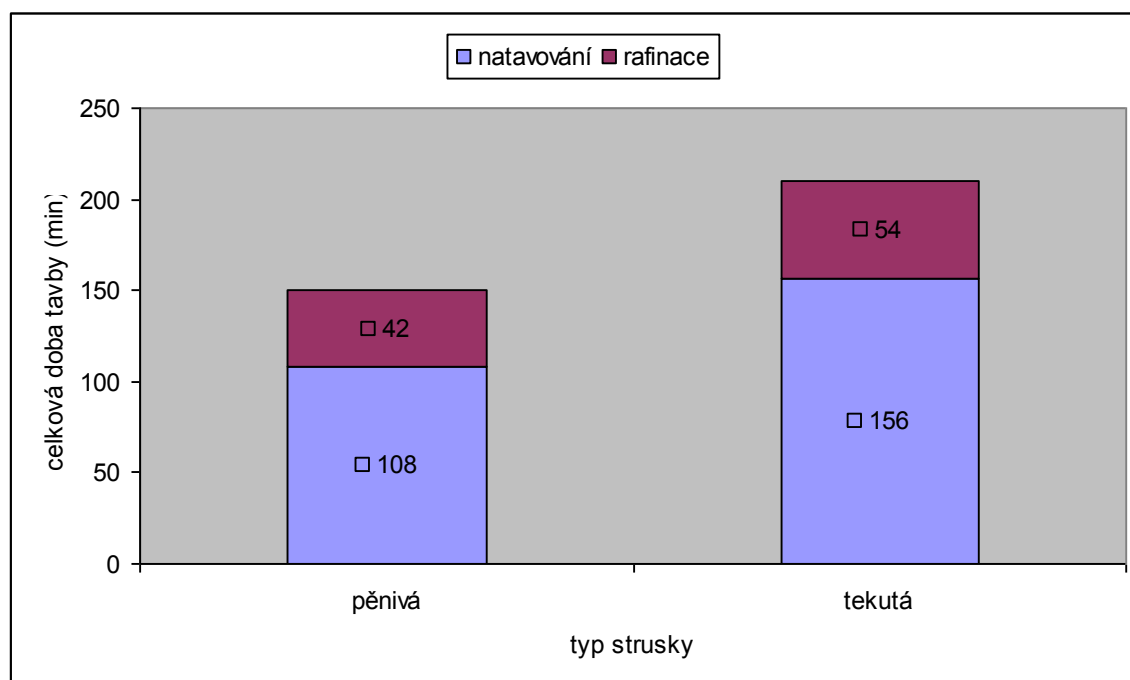
kde: CON nabývá hodnot +1 pro kontinuální provoz pece a -1 pro přerušovaný chod [1],

- M_A – je hmotnost odpíchnuté tavby (t),
- M_{DRI} – hmotnost DRI (t),
- M_E – hmotnost vsázky (t),
- M_{HBI} – hmotnost HBI ve vsázce (t),
- M_{SHR} – hmotnost „šredru“ ve vsázce (t),
- M_Z – hmotnost tekutého zbytku v nístěji tekutého zbytku (t),
- M_{HM} – hmotnost tekutého kovu ve vsázce (t),
- V_L – objem kyslíku přes trysky ($\text{m}^3 \cdot \text{t}^{-1}$),
- V_G – objem zemního plynu přes hořáky ($\text{m}^3 \cdot \text{t}^{-1}$),
- V_N – objem kyslíku pro úplnou oxidaci CO ($\text{m}^3 \cdot \text{t}^{-1}$),
- NV – specifický pecní faktor (1),
- t_A – odpichová teplota ($^{\circ}\text{C}$),
- τ_N – čas tavby pod napětím (min),
- τ_S – čas tavby bez proudu (min),
- W_R – spotřeba elektrické energie ($\text{kWh} \cdot \text{t}^{-1}$),
- W_V – energetické ztráty ($\text{kWh} \cdot \text{t}^{-1}$),
- W_{Vm} – střední hodnota energetických ztrát ($\text{kWh} \cdot \text{t}^{-1}$).

4.2 Porovnání energetické a časové náročnosti taveb při obou struskových technologiích

Byly srovnávány údaje zahrnující kompletní energii vloženou do tavby. Celkově bylo zpracováno 496 tavebních listů, z čehož polovina byla vedena pod pěnivou struskou a polovina pod struskou tekutou.

Průměrné hodnoty časové náročnosti sledovaných taveb jsou uvedeny na obr.2

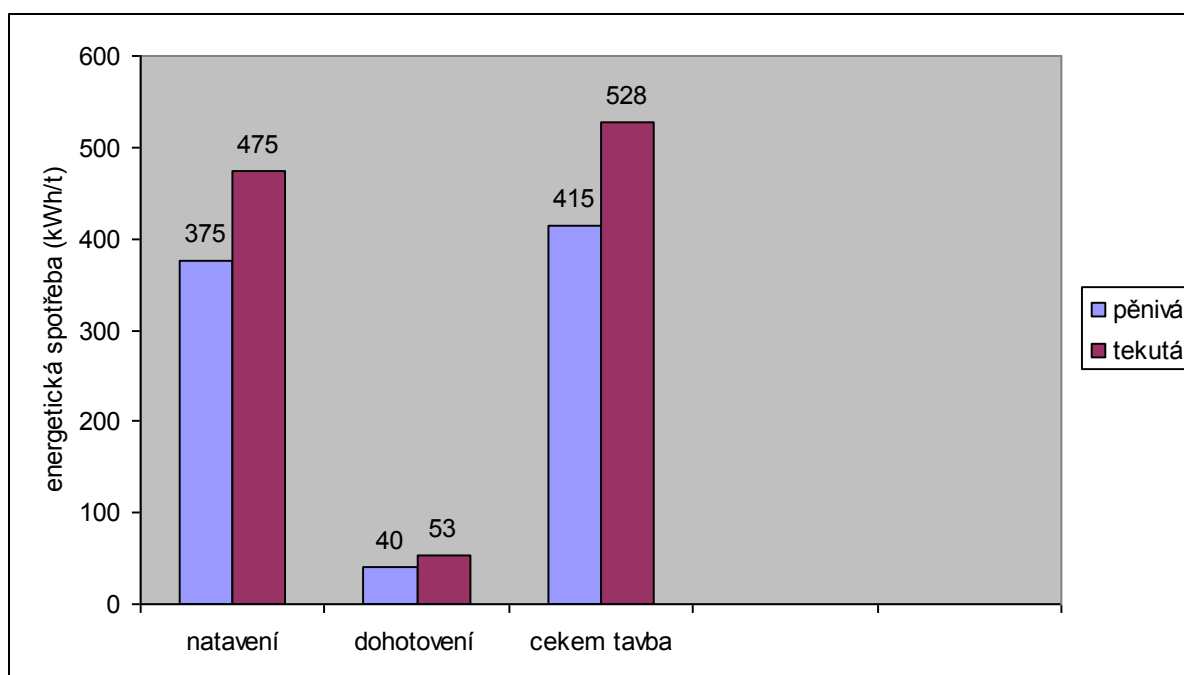


Obr.2 Porovnání celkové průměrné doby tavby pro obě technologie, 496 taveb

Je patrné snížení doby tavby vedené pod pěnivou struskou o 60 minut, přičemž ve fázi natavení to bylo o 48 minut a ve fázi dohotovení o 12 min. Také poměr časové náročnosti natavení vůči dohotovení se zlepšil od 74 %/26 % pro tekutou strusku až po 72 %/28 % pro technologii pěnivé strusky. Zkrácení fáze natavování o 2 % naznačuje i snížení energetické náročnosti tavby.

Na obr.3 jsou porovnány průměrné spotřeby elektrické energie na jednotlivé fáze tavby mezi oběma technologiemi pro celý soubor 496 taveb. Je patrné, že pěníení je energeticky výhodnější pro všechny technologické fáze tavby. Pro sledované tavby byla celková elektrická energie do tavby vložena nižší o 113 kWh.t⁻¹. Pro fázi natavování se jednalo o snížení 100 kWh.t⁻¹ a pro dohotovení tavby o 13 kWh.t⁻¹. Vzájemný poměr elektrické energie mezi natavením a dohotovením je 90 % ku 10 % z celkové energie do tavby vložené pro pěnivou strusku. U tekuté strusky tento poměr činí 89 % ku 11 %.

Lze je tedy považovat za shodné u sledovaných taveb.



Obr.3 Porovnání průměrné spotřeby elektrické energie na jednotlivé fáze tavby pro obě technologie, 496 taveb

Srovnání sledovaných a vypočtených parametrů udává tabulka1, W_C udává celkovou energii vloženou do tavby a W_E udává energii elektrickou spotřebovanou na tavbu.

Tab.1 Srovnání průměrných energetických parametrů taveb v databázi při různých struskových režimech taveb, 496 taveb.

doba tavby	(min)	Energie W_C	(kWh.t ⁻¹)	Energie W_E	(kWh.t ⁻¹)	Počet taveb
tekutá struska	210	tekutá struska	583	tekutá struska	528	248
pěnová struska	150	pěnová struska	520	pěnová struska	415	248
rozdíl	60	rozdíl	63	rozdíl	113	496

5 OPOTŘEBENÍ ŽÁROVZDORNÉHO ZDIVA VE STRUSKOVÉM PÁSMU

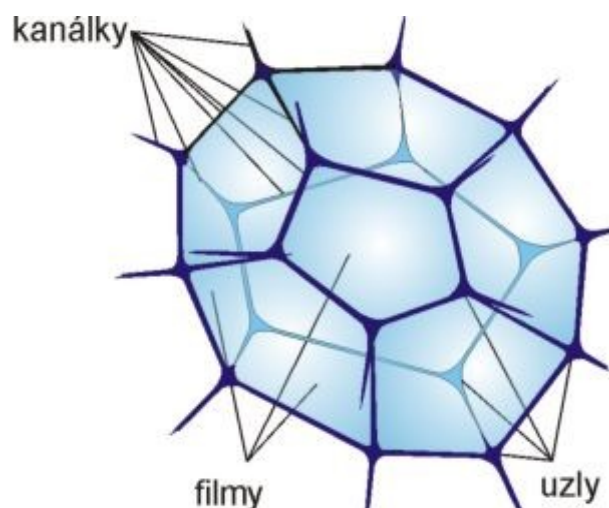
Druhá část disertační práce spočívala v odběru vzorků vybouraného zdiva z obou elektrických obloukových pecí a to z oblasti struskové rýhy. Jednalo se tedy o vzorky opotřebené jak technologií tekuté, tak i pěnivé strusky. Byly vždy odebrány v průběhu střední či velké opravy pecní vyzdívky. Zhruba tedy na každý vzorek bylo vyrobeno kolem 150 taveb. Celkem byly analyzovány čtyři série vzorků zdiva opotřebeného pěnivou struskou a dvě série vzorků atakovaných tekutou struskou. Ke každému vzorku je též stanoveno průměrné chemické složení strusky jako korozního média. Z hlediska chemického složení bylo složení strusek používaných jak pro technologii pěnivé strusky, tak i pro strusku tekutou shodné.

Na závěr praktické části mé disertační práce byly také odebrány vzorky zdiva z přechodové oblasti a strusky a byla na nich provedena také RTG difrakční analýza. Stalo se tak při havárii zdiva pece a tak mohlo být odebráno vždy dostačující množství vzorku.

Výsledky udává tabulka 4. Z komentáře k tabulce 4 plyne, že většina vznikajících struktur má spinelitické fázové složení.

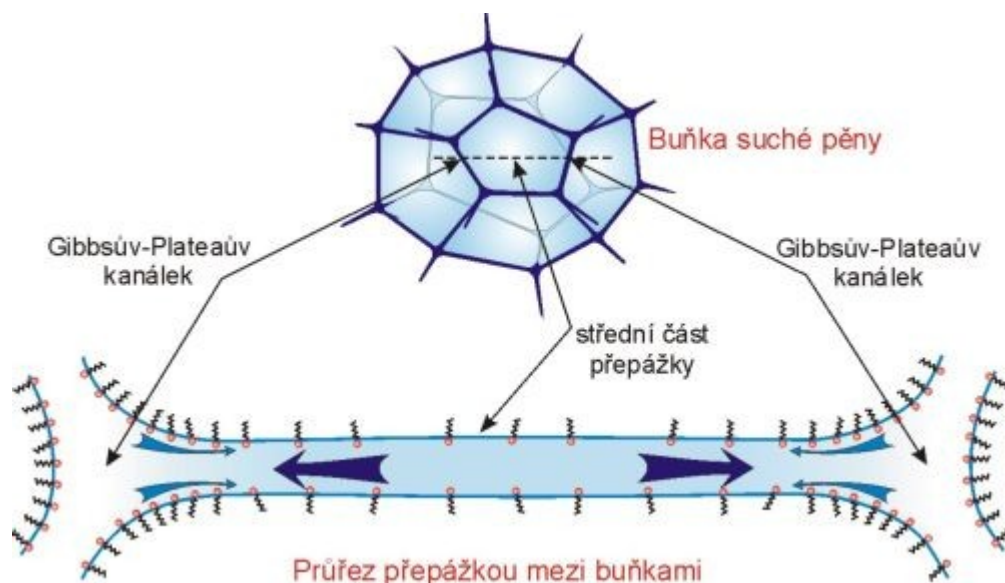
5.1 Úvod do teorie suché pěny

Suchá pěna má strukturu plástve. Skládá se z plynem zaplněných polyedrických buněk oddělených tenkými filmy disperzního prostředí. V pěnivé vrstvě používané při tavení na EOP je tímto plynem CO. Idealizovaným tvarem buněk je pětiúhelníkový dvanáctistěn (obr. 4). Tyto útvary však nemohou spojitě vyplnit prostor, a tak v reálné pění se střední počet filmů, které obklopují buňku, blíží spíše čtrnácti. Tři stěny buněk pěny, které (v ideálním případě) svírají úhel 120° , se stýkají v tzv. Gibbových-Plateauových kanálcích, vyplněných disperzním prostředím. Vrcholy sousedních polyedrů se stýkají v tzv. uzlu, do kterého ústí čtyři kanálky. Kanálky a uzly tvoří jedinou rozvětvenou soustavu, po které se může uskutečňovat přenos disperzního prostředí, zejména jeho stékání působením gravitační síly.



Obr. 4 Ideální buňka suché pěny

Hnacím mechanismem pění je Gibbs - Marangoniho efekt. Nejprve je ale třeba zdůraznit, že jedním z nejdůležitějších faktorů, které rozhodují o stabilitě pěn a emulzí, jsou vlastnosti filmů disperzního prostředí, které oddělují jednotlivé bubliny či kapky disperzního podílu. Ztenčování přepážek způsobené vytékáním kapaliny směrem ke Gibbsovým-Plateauovým kanálkům a jejich následné praskání je hlavní příčinou zániku těchto disperzních systémů. Kromě toho, že přítomnost povrchově aktivních látek v disperzním prostředí snižuje mezifázové napětí a tím i rozdíl tlaků v různě velkých částicích (Laplaceova-Youngova rovnice) a že vrstva adsorbovaných molekul povrchově aktivních látek působí také jako stérická zábrana pro difúzi molekul disperzního podílu rozhraním, uplatňuje se při mechanické deformaci přepážek také Gibbsův efekt. V důsledku zvětšení plochy přepážky při její deformaci klesne koncentrace povrchově aktivní látky adsorbované v povrchové vrstvě ve střední partii filmu (obr. 5) a tím vzroste lokální mezifázové napětí, což působí proti síle protahující přepážku. Gradient mezifázového napětí je příčinou toku kapaliny podél fázového rozhraní (Marangoniho efekt) z míst o nižším mezifázovém napětí do míst o vyšším mezifázovém napětí (obr. 5, světle modré šipky), který vyrovnává ztenčování filmu způsobené vytékáním kapaliny. Pro opětné ustavení původní koncentrace v deformované oblasti filmu se zvýšeným mezifázovým napětím je třeba, aby do této oblasti prodifundovaly molekuly povrchově aktivní látky.



tmavé šipky – vytékání kapaliny směrem ke Gibbsovým-Plateauovým kanálkům,
světlé šipky – transport kapaliny z míst o nižším mezifázovém napětí do míst o vyšším mezifázovém napětí

Obr. 5 Schéma Gibbsova-Marangoniho efektu

Jak vyplývá z předešlého teoretického popisu mechanismů transportu hmoty v soustavě suché pěny, je doba pění omezena tvorbou bublin CO. Po určité době vždy dojde k náhlému zhroucení pění vrstvy, protože dostatečný vývin bublin CO má svá metalurgická omezení.

5.1.2 Technické provedení technologie pění v nístěji EOP

V moderních konstrukcích technologií pro pění strusky se používá kombinovaného podávání kyslíku a uhlíku pro co nejrychlejší vytvoření efektivního pění lože.

Uhlík se používá v různých modifikacích, nejpoužívanější je mletý antracit s co nejvyšším možným obsahem uhlíku. V některých speciálních aplikacích (hlavně při výrobě antikoročních ocelí) se pro větší vývin CO mísí s vápencem či v menší míře s dolomitem.

Pro tyto směsi se používá společný název Foamix a jejich přesné chemické složení se liší v závislosti na typu vyráběné oceli a obvykle dle receptury jednotlivých výrobců. Velmi často je v omezeném množství přimícháván i SiO_2 nebo Al_2O_3 které redukuje oxidy chromu obsažené v pecních struskách, které vznikají zejména při výrobě vysocelegovaných ocelí.

Praktická realizace dmýchání vzpěnovacích látek do nístěje pece je možná dvěma způsoby. První, starší je tvořen dvěma trubkovými hořáky které ženou do lázně a strusky uhlík a vzpěnovadla. Mohou být vedeny přes pecní dveře (kyslíko-uhlíkové manipulátory), nebo i víkem pece (např. systém Berry Lances).

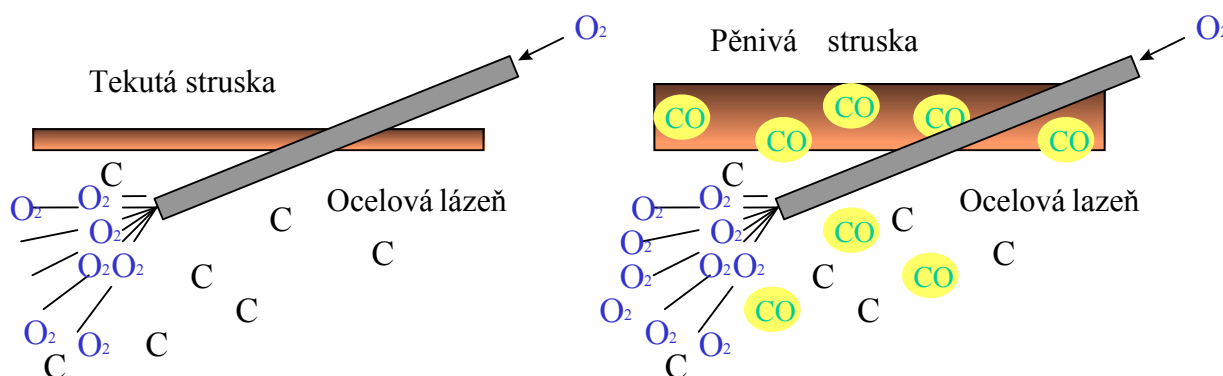
Druhý způsob jsou hořáky integrované přímo do pecní stěny. Podle průměru pece a stupně intenzifikace procesu jich bývá osazováno od čtyř do šestnácti kusů. Tento způsob převládá v dnešní době u většiny SHP a UHP elektrických obloukových pecí.

Tvorba pěnivého lože se skládá ze tří fází, z nichž druhá a třetí mohou probíhat současně. Jednotlivé kroky jsou zobrazeny na obrázcích 6, 7 a 8.

Primární fáze pěnění

Začíná ihned po rozplavení vsázky ve fázi tekuté primární strusky. Realizuje se dmýcháním kyslíku do lázně, kde se vytvářejí reakcí s rozpuštěným uhlíkem bubliny CO . Ty pronikají přes sloupec lázně do strusky a vytváří první generaci pěny. Primární fáze pěnění je časově omezena procentem nauhličení lázně. Proto se při přípravě vsázky uhlíní 30-50 kg uhlíku na jednu tunu vsazené oceli. V podmínkách procesu pěnění tak jak je realizován v ocelárně Pilsen Steel trvá primární pěnění zhruba mezi 15 – 20 minutami. Schematicky je první generace pěny vyobrazena na obr.6.

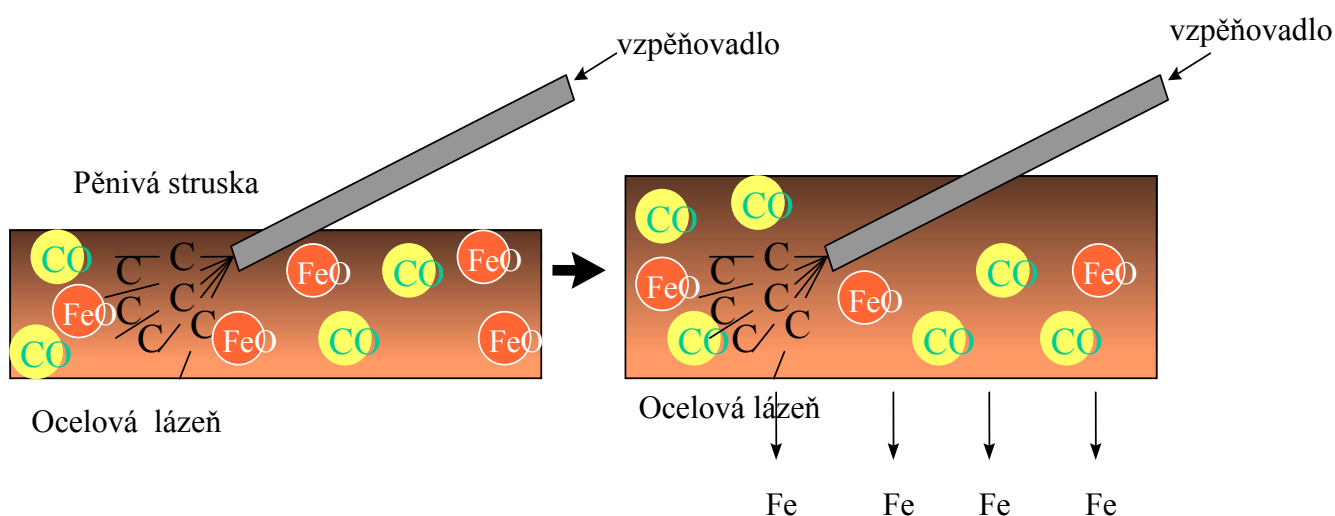
Je zřejmé, že vedle oxidace uhlíku se oxidují i jiné prvky v rozpuštěné v lázni, hlavně fosfor, mangan a křemík, částečně i síra. Vzhledem k vysokému nauhličení vsázky dochází i k oxidaci železa, která je nežádoucí, protože zvyšuje propal a tím snižuje účinnost EOP. Oxidy všech výše zmíněných prvků přecházejí do pecní strusky, z níž některé jsou zpětně redukovány do lázně.



Obr.6 První fáze pěnění, bubliny CO první generace

Druhá fáze pění

Předpokladem pro sekundární pění je již duálně saturovaná oxidická struska a existence pěnívého lože primární pěny. Do něj se vhání vzpěňovadlo které se účastní redukční reakce (7) a generuje bubliny CO, které tvoří pěnu druhé generace. Přínos této reakce je dvojitý, jednak tvoří bubliny CO pro pění a zároveň vrací Fe do lázně čímž se zmenšuje propal.



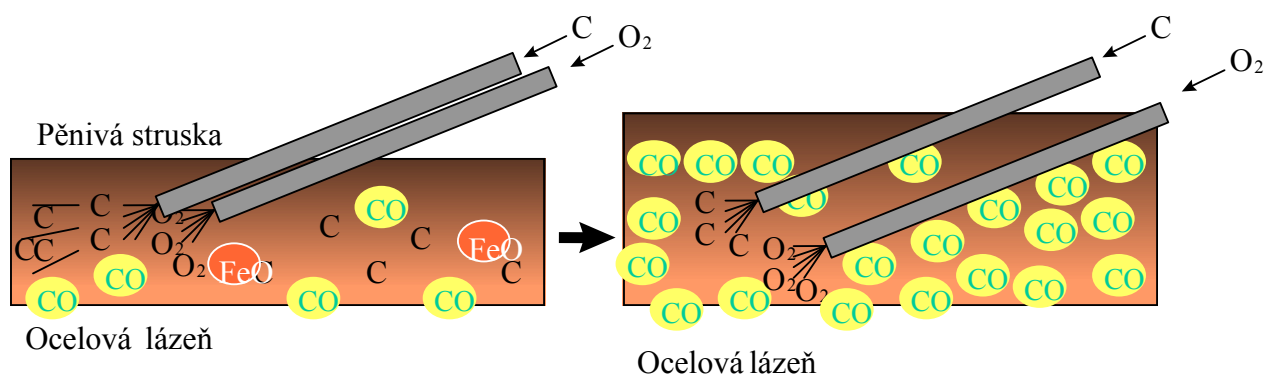
Obr.7 Druhá fáze pění, bubliny CO druhé generace

Třetí fáze pění

Probíhá současně s druhou, do pěnívého lože je dmýchán kyslík. Probíhá reakce dle (8).



Masivní tvorba bublin vznikajících reakcí dle (7) a (8) společně se saturovanou struskou tvoří druhou generaci pěny v nístěji EOP. Schematicky je třetí fáze na obr.8.



Obr.8 Třetí fáze pění, bubliny CO druhé generace

Z hlediska energetického, pěnivé lože zintenzivňuje přenos tepla mezi obloukem a vsázkou tím, že oblouk je zcela pokryt pěnou. U konvenčních pecí došlo zavedením této technologie ke snížení energetické náročnosti taveb v průměru o $20 - 30 \text{ kWh} \cdot \text{t}^{-1}$. Dalším přínosem je daleko menší opotřebení zdiva, protože mechanismus chemické koroze je díky plástvové struktuře strusky velmi potlačen vzhledem k tomu, že koncentrační spád je díky daleko většímu fázovému rozhraní struska-zdivo daleko menší.

5.2 Zóny vyzdívky EOP

Z hlediska konstrukce vyzdívky lze u konvenční EOP rozdělit vyzdívku zhruba na čtyři základní oblasti. Je to vyzdívka nístěje, vyzdívka stěn pece, vyzdívka odpichového uzlu a vyzdívka víka. Starší typy elektrických pecí používají ve všech zónách žárovzdorné keramické materiály, moderní typy jsou konstruovány s vodou chlazenými stěnovými panely, kde na pracovní straně vyzdívky jsou umístěny měděné chladnice s nuceným oběhem chladicí vody. V současné době se používají dva typy konstrukce vodou chlazených stěn:

- klasické panely s vyzdřenou struskovou oblastí,
- vysoce rychlostní panely s měděnými chladnicemi i ve struskové oblasti.

V posledních letech byly odzkoušeny UHP pece s vysoce rychlostními chladnicemi i ve struskové čáře. Ekonomika jejich provozu je však stále vyšší než u klasických vodou chlazených pecí. Tepelná ztráta stěnou se zvyšuje mezi $5-9 \text{ kWh} \cdot \text{t}^{-1}$ a to v závislosti na rostoucím průměru pece.

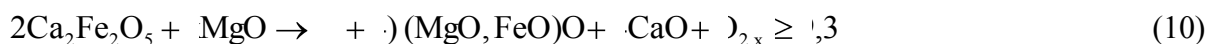
Jednotlivé zóny pece se liší používaným typem materiálu, jehož aplikace je odvislá od způsobu namáhání vyzdívky. Materiály v jednotlivých částech pece se liší jak chemickým a fázovým složením, tak i svojí tepelnou kapacitou a dalšími vlastnostmi.

Vyzdívka nístěje – velmi často se v peci po odpichu uchovává tekutý zbytek, takže vyzdívka musí být odolná proti koroznímu působení lázně při spolupůsobení silného promíchávání inertním plynem. Dále by měla odolávat mechanickým rázům při sázení pevné vsázky a v neposlední řadě snášet chemickou korozi od strusky při odpichu, či slévání pece.

Vlastní skladba vyzdívky stěny je odvislá od požadovaných izolačních vlastností dané pece a průměru pecní nádoby. Obecně je bud tvořena jednou či dvěma isolačními vrstvami z 90 – 97 % MgO materiálu, nebo izolačními tvarovkami na šamotové, či forsteritové bázi. Pracovní vrstvu tvoří vrstva zadusaného materiálu zásaditého charakteru, v drtivé většině se jedná o materiály vyrobené na bázi železité slinuté magnézie. Velmi důležité je, aby poměr C/S byl mnohem větší než 2. Vlastní reakce začíná redukcí dikalciumferritu dle rovnice (9). Tato reakce začíná probíhat již kolem 900 °C a v magnézii začínají vznikat jemně rozptýlené oxidy CaO, FeO a kovové Fe.



Při teplotě kolem 1200 °C a při dostatku MgO tvoří spolu s FeO tuhý roztok magneziowüstitu v zadusané vrstvě periklasu. Volné vápno po překročení hranice rozpustnosti tvoří tuhou fázi, která koexistuje s magneziowüstitem bez výskytu taveniny. Podmínkou koexistence je poměr MgO/FeO větší než 2,33. Celý výše popsáný proces stabilizace a tuhnutí dusané vrstvy pecní nístěje lze vyjádřit rovnicí (10)



Celý proces vytvrzování nístěje je podporován a urychlován, pokud je nístěj pokryta kovem, tedy ocelovou lázní. Tento děj ještě další faktory, jako např. nízký parciální tlak kyslíku a přítomnost vodíku či oxidu uhelnatého. Tyto závěry prokazují shodu s běžnou výrobní praxí tavení na obloukových pecích. Během pracovní kampaně je vyzdívka pece opravována torkretačními hmotami při mezeitavbových opravách. V ocelárně Pilsen Steel je pro tento účel používán renomovaný torkretační systém firmy Velco.

U pecí speciálně vyrábějících legované oceli se nepoužívá dusaná vrstva a v pracovní vrstvě jsou tvarovky systému MgO-C. Je to dáno horšími podmínkami vytvrzení dusaného periklasu v nístěji, neboť vysocelegované taveniny obsahují vyšší procento oxidů chromu. Často docházelo k nedostatečné stabilizaci nístěje a k jejímu náhlému porušení během tavby. Tento jev se nazývá „vyplavání“ pecní nístěje. Ani používání slínek o jiném chemickém složení se neosvědčilo. V ocelárně Pilsen Steel pracuje větší EOP s dusanou nístějí, druhá je vyzděna MgO-C tvarovkami.

Stěny pece lze z hlediska namáhání dělit do dvou odlišných zón.

Ve spodní části (počítáno od nístěje nahoru) se nachází nejexponovanější oblast struskové čáry, která je vlastně přechodovou oblastí mezi nístějí a horními řadami. Tato část zdiva je zatížena vysokou tepelnou expozicí od oblouku a to hlavně radiální složkou, silným oxidačním atakem strusky a lázně a často přímým kontaktem plamene při různých pracovních režimech kyslíkových boxů. Hlavním typem opotřebení je však vysokoteplotní chemická koroze struskovým systémem o obecném složení: FeO, MnO a SiO₂. Při výrobě středně a vysoce legovaných ocelí v ocelárně Pilsen Steel je mechanismus koroze komplikován vysokým obsahem oxidů chromu v pecní strusce. Jedná se až o 8 hm.%. Tato skutečnost je dána chemickým složením vsázky, protože až 30 % je tvořeno těžkými chromovými odpady z vlastní produkce.

Horní části pece jsou buď vybaveny vodou chlazenými panely, nebo je pec vyzděna tvarovkami o různém chemickém složení. Jedna se většinou o systémy MgO, periklasové, MgO–C, periklasouhlíkové, nebo MgO–Cr₂O₃, periklasochromitové. K hlavním erozním vlivům zde patří přímý mechanický kontakt od sázeného těžkého šrotu a radiační působení oblouku (vysoká teplota). Dalším typem opotřebení je erozní působení horkých odpadních plynů, které jsou velkou rychlostí a při poměrně vysoké teplotě (až do 480°C) odsávány ventilátorem filtrační jednotky. Toto opotřebení je specifické pro části vyzdívky v blízkosti čtvrtého otvoru ve víku pece. Pro pece s velmi silným transformátorem se nazývají do oblasti za elektrodami tzv. hot-spots, což jsou části vyzdívky s největší tepelnou expozicí. U těchto typů zdíva se používají tvarovky z tavené magnézie, rozdílně od ostatních, méně exponovaných míst v peci, kde postačuje jako základ slinutá magnezie. Tvarovky z tavené magnézie mají nízkou pórovitost a vysokou odolnost při vysokých teplotách, ale jsou daleko dražší.

Odpichový uzel – zde je hlavním typem namáhání eroze tekutou lázní při odpichu včetně působení strusky. Odpichový uzel má většinou průměr 150 – 300 mm. Tvarovky musí mít vysokou korozní odolnost, proto se používají buď tvarovky z vysoce čistých magnezitových slínek, nebo z tavené magnézie. Vysoká odolnost je velmi důležitá, protože pokud odpichový otvor ztratí svoji ovalitu, dochází k rozstříku odpichového proudu oceli a zvýšení reoxidace oceli v proudu. Toto vede ke zvýšení aktivity kyslíku, vodíku a dusíku v lázni a k prodloužení doby rafinace na stanovišti sekundární metalurgie.

Víko pece – většina moderních pecí používá vodou chlazená víka s žárobetonovým δ- kusem. V něm jsou tři otvory, které zajišťují vedení elektrod. Působí zde hlavně teplotní šoky při otevírání a zavírání pecního víka. Dalším nepříznivým vlivem je atak odpadních plynů z vnitřní strany kusu při tavení pece. Většinou se používají vysoce hlinité betony, někdy s příměsí chromového slínku.

Další důležitou veličinou je tepelná ztráta stěnou pece. Ta přímo závisí na vlastní skladbě stěny pece hlavně na typu použitého izolačního zdíva. Z hlediska tepelné bilance je část tepla vynaložená na rozplavení vsázky je pohlcena vyzdívkou. Z hlediska tepelné bilance lze je entalpie vyzdívky popsána vztahem (11)

$$E_{\text{ref } \tau} = m \cdot c_p \cdot (t_1 - t_0) \quad (\text{kWh} \cdot \text{t}^{-1}) \quad (11)$$

kde: E_{ref} je změna entalpie vyzdívky ($\text{kWh} \cdot \text{t}^{-1}$),
 m – hmotnost vyzdívky ($\text{kg} \cdot \text{t}^{-1}$),
 c_p – měrná tepelná kapacita ($\text{kWh} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$),
 \bar{t}_1 – průměrná konečná teplota vyzdívky ($^{\circ}\text{C}$),
 \bar{t}_0 – průměrná počáteční teplota vyzdívky ($^{\circ}\text{C}$).

U vyzdívky složení z několika vrstev se pro vyjádření změny entalpie provede suma změn jednotlivých vrstev při aktuálních průměrných teplotách vrstev.

Ideálním stavem pecní stěny z hlediska energetického je vyzdívka s co nejvyšší entalpií při co nejmenším tepelném toku stěnou. Tato situace je uvažována v tepelně ustáleném stavu. V ocelárně Pilsen Steel je aplikován speciální vyzdívkový koncept pro obě elektrické obloukové pece. Použití speciálních mikroporéznych izolací, které se aplikují přímo na ocelový plášť jako první vrstva izolace, došlo k výraznému snížení ztrátového tepelného toku vyzdívkou a zvýšení entalpie celé vyzdívky a to při zachování

původní síly pecní stěny. Základní srovnání energetických parametrů starého a nového vyzdívkového konceptu stěny pece je uvedeno v tabulce 2.

Původní konstrukce vyzdívky ideově vycházela z materiálů dostupných na konci devadesátých let minulého století. Jednalo se zcela vyzděnou elektrickou obloukovou pec s cihlovým víkem a odpichovým žlabem bez jakékoli přídavné kyslíkové technologie. V roce 2002 byl odpichový žlab nahrazen třídeskovým odpichovým uzlem. V roce 2003 bylo původní andalusitové víko nahrazeno vodou chlazeným víkem. V roce 2005 byly instalovány první dva kyslíkové boxy, včetně spalovacích hořáků (dva kusy) a v roce 2007 další kyslíkový box. Zároveň byl nazděn aplikován nový způsob vyzdívky, včetně mikroporézni izolací nístěje, pásma oceli a struskového pásma.

V staré konstrukci stěny byla jako první izolace používaná šamotová tvarovka, poté následovaly dvě vrstvy magnezitových tvarovek z páleného magnezitu. V nístěji tvořila poslední a tedy pracovní vrstvu zadusaná magnezitová hmota, ve stěnách to byly MgO-C tvarovky s 12% uhlíku v pásmu oceli a strusky a 8% uhlíku v horních řadách.

V současné konstrukci vyzdívky je jako první izolační vrstva mikroporézni rohož Alsiflex, poté další isolační deska z materiálu Promalight, dále pak lehčená tvarovka Promaton a následně bezpečnostní vrstva z materiálu Forstierit. Jako pracovní je v nístěji opět magnezitová dusací hmota, ve stěnách MgO-C tvarovky z 98% magnézie s 12% uhlíku pro ocel a strusku, horní řady jsou tvořena MgO-C stavivem z 96% magnézie s 10% uhlíku.

Z pohledu energetického, jak již bylo výše uvedeno, došlo k výraznému zvýšení entalpie vyzdívky stěny a k radikálnímu snížení ztrátového tepelného toku vlastní stěnou a to v oblasti nístěje zhruba o 17%, v oblasti lázně a strusky o 38% a v horních řadách cca. o 18%.

Tab.2 Srovnání energetických parametrů žárovzdorné vyzdívky v různých místech pece pro starý a nový způsob skladby stěny

	Vnější teplota pláště	Vnitřní teplota stěny	Lineární tepelný tok složenou stěnou	Tepelná kapacita stěny (lineární)
	(°C)	(°C)	(W·m ⁻¹)	(kWh·m ⁻¹)
Nístěj nová	153	1629	2000	626
Nístěj stará	170	1628	2388	827
Stěny pece nové	186	1628	2780	1415
Stěny pece původní	223	1627	3868	890
Horní řady původní	283	1625	6059	6212
Horní řady nové	237	1625	4031	7561

5.3 Příprava vzorků

Surové vzorky, tedy části vybouraných cihel byly nařezány na kvádrčky o rozměrech zhruba 200 x 150 mm, tak aby je bylo možno analyzovat elektronovým mikroskopem. Prioritně byla provedena analýza povrchové vrstvy v tloušťce 5-20mm. Velmi v tomto případě záleželo na morfologii daného mikropovrchu. Pro RTG a XRFS analýzu byla část vzorku rozemleta a vylisována v tabletu. Podrobný popis používaných analytických metod je uveden v kapitole 5.4

5.4 Použité metody

Seznam všech použitých metod je uveden v tabulce 3.

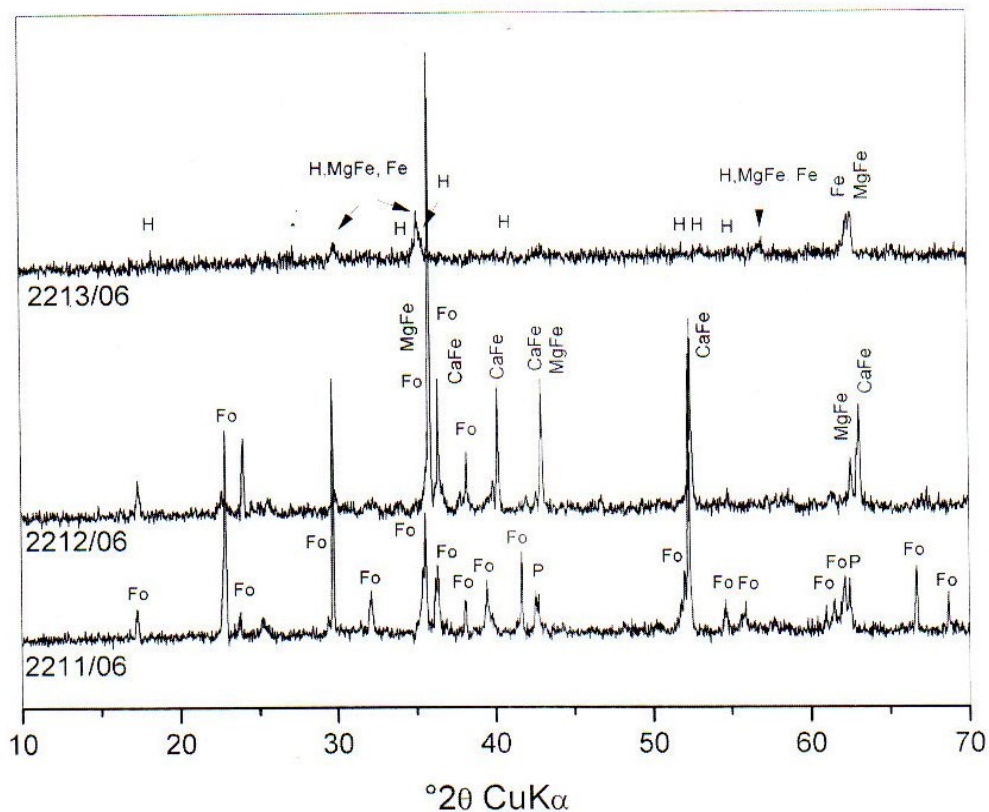
Tab.3 Přehled použitých analytických metod

Označení metody	Metoda
SEM	Řádkovací elektronová mikroskopie
EMA	Elektronová rtg mikroanalýza
XRFS	Rentgenová fluorescenční spektrometrie
XRD	Rentgenová difrakční analýza

Výsledky zkoušek: Byly zkoumány povrchy vzorků metodou SEM. Každý povrch vzorku byl upraven naprášením vrstvou slitiny AuPd. Byly analyzovány vybrané plochy a body na povrchu vzorků metodou EMA.

Dále v textu jsou uvedeny obrázky mikropovrchů vzorků v režimu zpětně odražených elektronů a výsledky prvkových analýz vybraných míst na povrchu vzorků. Čísla obrázků analyzovaných ploch jsou označeny a diskutovány u každého z obrázků. Výsledky rentgenové difrakční analýzy jsou uvedeny v tabulce 4. Těchto vzorků bylo použito prvkové a analýzy metodou XRFS a fázové analýzy metodou XRD.

Tab. 4 Difrakční analýza jednotlivých zón zdiva v EOP včetně strusky



Fo - Mg_2SiO_4 , forsterit
 P - MgO , periklas
 MgFe - MgFe_2O_4
 CaFe - $\text{Ca}_2\text{Fe}_9\text{O}_{13}$
 Fe - FeFe_2O_4
 H - $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg})(\text{SiO}_3)_2$ hedenbergit

VÚCHEM 2211/06 (základní materiál) obsahuje Mg_2SiO_4 , forsterit (Fo) s příměsí MgO , periklas (P).

VÚCHEM 2212/06 (přechodová část) obsahuje forsterit (Fo), který ve srovnání se základním materiálem je silně znečištěn příměsí spinelů MgFe_2O_4 (MgFe) a $\text{Ca}_2\text{Fe}_9\text{O}_{13}$ (CaFe).

VÚCHEM 2212/06 (struska) obsahuje nedokonale krystalickou fázi $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg})(\text{SiO}_3)_2$, hedenbergit (H) a spinely MgFe_2O_4 (MgFe) a FeFe_2O_4 (Fe).

6 ZÁVĚRY PRAKTICKÉ ČÁSTI

Praktická část této disertační práce zachycuje významné procesní zlepšení, které bylo zavedeno v technologii výroby oceli v ocelárně Pilsen Steel. Jednalo se změnu struskového režimu při tavení na elektrické obloukové peci a to přechod z technologie tekuté strusky na strusku pěnivou.

Tato konverze je hodnocena ze dvou hledisek, a to nejprve z hlediska energetického přínosu, tedy pohledu snížení energetické náročnosti tavby a z druhého pohledu opotřebení žárovzdorného zdiva ve struskovém pásmu s cílem alespoň částečně objasnit a teoreticky zdůvodnit výrazné zlepšení životnosti pecní vyzdívky při tavení pod pěnivou struskou.

První, bilanční část disertační práce pracovala se souborem 496 tavebních listů, které byly nashromážděny v průběhu 30 měsíců. Základní myšlenkou bylo porovnat energetickou bilanci pece dle Kohlova modelu se skutečně dosaženými energetickými spotřebami taveb, které byly vyrobeny jak technologií pěnivé, tak i tekuté strusky. Díky tomu, že jsem měl k dispozici velice obsáhlou databázi taveb, mohl jsem porovnat tři hodnoty výstupních energetických veličin.

Za prvé porovnání energie vypočtené dle Kohlova modelu a skutečné spotřeby tavby vedené pod pěnivou struskou, za druhé opět energie predikovaná Kohlovou bilanční rovnicí a skutečnost z tavby vedené s tekutou struskou a v poslední řadě srovnání reálných spotřeb při dvou rozdílných struskových režimech.

Na základě srovnávacích výpočtů lze prohlásit, že technologie pěnivé strusky zlepšuje energetickou bilanci elektrické obloukové pece tím, že snižuje spotřebu elektrické energie potřebné k výrobě jedné tuny tekuté oceli. Ve specifických podmínkách ocelárny Pilsen Steel toto snížení činí 21%. To se významným způsobem promítá do snížení přímých ekonomických nákladů na tavbu a v konečném důsledku vede ke zvýšení konkurenceschopnosti plzeňské ocelárny. Hlavní příčiny jsou dvě.

Za prvé je to specifická struktura pěnivého lože, které z fyzikálního hlediska tvoří soustavu bublin CO a struskových minerálů. CO má velmi malou tepelnou vodivost, což rozhodujícím způsobem ovlivňuje přenosy tepla mezi pecním obloukem, vsázkou, stěnami a víkem pece.

Pokud ještě vezmeme v potaz i vysoké adhezní schopnosti pěnivého lože, snižuje v konečném důsledku ztrátové tepelné toky oblouku do stěn a víka a zvyšuje účinnost tepelného přenosu mezi špičkou elektrody a lázní. Když je tedy během tavby včas vytvořeno dostatečně vysoké pěnivé lože je možné uvažovat aplikovat na přenos energie obloukem do vsázky Bowmanův model [24, 25]. Ten uvažuje účinnost přenosu tepla mezi špičkou elektrody a vsázkou větší než 80 %. To samozřejmě umožňuje vést tavbu na nižší odbočky transformátoru s vyšším sekundárním proudem a napětím. Tím se zkracují časy nutné na rozplavení kovonosné vsázky na primární lázeň. V ocelárně Pilsen Steel došlo ke zkrácení časů tavby o 29 % při zachování stejného počtu vsazených košů.

Včasné pění je vzhledem k povaze vyráběných ocelí největším technologickým úskalím. Je podmíněno co nejrychlejší duální saturací pecní strusky a primárním nauhličením lázně (ze vsázky). Potom lze vzpěňovat i strusky s vyšším obsahem oxidů

chrómu (až do 6%), které jsou typické pro výrobu středně a vysoce legovaných ocelí, bez technologického kroku předredukce primární pecní strusky. Předredukce je rutině používána při výrobě nízkouhlíkových, vysoce legovaných ocelí s obsahem oxidů chrómu ve strusce až do 15%. Je nezbytné ji provést ještě před zahájením saturace a nastává tudíž pozdější nástup tvorby pěny.

Pozitivním zjištěním je také to, oxidy chromu (v zastoupení do 6%) v pecních struskách nezvyšují tepelnou vodivost pěnivé vrstvy strusky.

Druhá část práce se zabývala analýzou mikropovrchů již opotřeбенých vzorků žárovzdorného zdiva pece z oblasti struskové rýhy. Porovnávala vzorky atakované jak pěnivou, tak tekutou struskou. Srovnávací metodou byly nalezeny hlavní odlišnosti v opotřeбенí mezi oběma typy struskových režimů. Na základě získaných poznatků byl zhruba popsán degradační mechanismus vyzdívky struskové oblasti korodovaného pěnivou struskou.

Díky plástvové struktuře pěnivé vrstvy a jejím dobrým adhezním vlastnostem nastává při technologii pěnivé strusky jiný typ povrchového korozního děje než u strusky tekuté. Je jím vysokoteplotní difúze v pevných látkách. Difúzní koeficienty, tedy korozní odolnost jsou dány vlastnostmi krystalové mřížky žárovzdorného zdiva. Pokud by se podařilo kvantifikovat hodnoty difúzních koeficientů jak atakujících silikátových oxidů, tak i žárovzdorných oxidů dal by se vypočítat hloubka penetrace korozní fáze do zdiva. Mohla by sloužit jako parametr odolnosti zdiva vůči atakujícím struskám. Bohužel tento výzkum již byl nad rozsah této disertační práce.

Na pěnivou strusku bylo v této práci pohlíženo ze dvou hledisek: fyzikálního a chemického.

Fyzikální hledisko se uplatňovalo v bilanční části disertační práce. Pěnivá vrstva byla uvažována jako speciální případ suché pěny, tedy soustava polyedrických prostorových buněk naplněných plynem CO a jemně dispergovaných tenkých filmů struskových minerálů. Tento systém má minimální teplotní vodivost a výrazným způsobem zlepšuje přenos tepla mezi elektrodou a lázní. Je to způsobeno tím, že pěnivé lože doslova obaluje elektrody a vyplňuje i pecní prostor před žárovzdornou vyzdívku struskového pásma. Tím eliminuje ztrátové tepelné toky do víka a stěn pece. Další vlastnosti pěnivého lože jako hustota, povrchové napětí, elektrická vodivost a viskozita nebyly v této práci zkoumány.

Druhé, chemické hledisko, se zabývalo vzájemnou interakcí mezi pěnivou vrstvou a stěnou pece. Chemický atak korozní fáze na vyzdívku unikátní v tom jak ulpívá na periklasovém zdivu pece. Jedná se spíše o rozstřík velkého množství kapiček struskových minerálů, primárně na periklasových zrnech. Smáčení povrchu korozní médiem je tedy minimální a styčný úhel smáčení Θ je menší než 90° . Tím že na povrchu zdiva vznikající strukové minerály mají převážně spinelitický charakter je rychlost penetrace korozního média do vyzdívky daleko pomalejší než u tekutých strusek, což v praxi znamená daleko vyšší výdržnost celého vyzdívkového systému elektrické obloukové pece. Svojí roli hraje i snížená schopnost pěnivého lože transportovat zplodiny reakce z povrchu zdiva zpět do lázně a rozměry vlastního reakčního prostoru.

Primárním faktorem pro tvorbu kvalitní pěnové vrstvy je provedení co nejrychlejší duální saturace pecní strusky mechanismem CaO na C₂S a MgO na MW. Bazicitu je nutno udržovat mezi $B_3 = 2,5 - 3$.

Prvním cílem disertační práce bylo ověřit pomocí srovnávacích výpočtů energetických bilancí pozitivní vliv technologie pěnové strusky na energetickou náročnost tavby. Tento cíl se podařilo splnit a na reprezentativním vzorku 496 taveb dokázat úsporu 21% elektrické energie potřebné na výrobu tuny oceli.

Druhým cílem bylo analyzovat a pokusit se stanovit základní korozní mechanismy struskové čáry EOP při technologii pěnové strusky. Srovnávací analýzou degradovaných mikropovrchů provedenou řádkovacím elektronovým mikroskopem byly nalezeny a určeny rozdíly mezi korozním atakem pěnové a tekuté strusky. Bylo pracováno se souborem 26 snímků opotřebovaných pěnovou struskou a analýza byla provedena v 95 bodech. Pro strusku tekutou bylo zkoumáno 13 snímků v 35 bodech. Na závěr této části disertační práce byl vytvořen hrubý nástin degradačního mechanismu koroze pěnové vrstvy strusky na magneziouhlíkových stavivech ve struskové zóně EOP.

V další části druhého cíle mělo být navrženo zdivo s optimálními vlastnostmi pro struskovou oblast EOP při používání technologie pěnové strusky. Vzhledem k charakteru opotřebování podrobně diskutovanému v předešlých kapitolách navrhuji tyto dva typy zdiva (klasifikace podle EN STN 12475 – 3)

1.MC 98/7 MgO>98 hm.% (vyžíhané) zbytkový uhlík 7- 10 hm.%
pro pece které pracují s menší vloženou chemickou energií, zhruba do 5 m³O₂/kg tekuté oceli.

2.MC 98/10 MgO>98 hm.% (vyžíhané) zbytkový uhlík 10-15 hm.%
Pro pece s vysokou vloženou chemickou energií až do 12 m³ O₂/kg tekuté oceli. Jako typ periklasu navrhuji elektrotavený s velkými krystaly MgO, jako antioxidanty použít Al pro skupinu 1 nebo binární Al/Mg pro skupinu 2. Další fyzikální vlastnosti jako hustota, pórovitost, únosnost v tlaku je závislá již na jednotlivých výrobcích žárovzdorných materiálů.

Oba cíle disertační práce se podařilo v praktické části splnit.

7 SUMMARY

This dissertation paper describes the effect of foamy slag practice in the production of high and medium-alloyed steels. Out of many effects, which foaming has on the technical and production parameters of the EAF two most important were examined. The first is the effect on the energy balance, when the reduction of energy consumption can be expected. Secondly, appearance of significant raise of the lining life time in the slag zone of EAF. To investigate both listed phenomena, comparative analysis of corrosion mechanisms is used. Based on obtained results the basic design of ideal properties of the refractory masonry in this area is outlined.

Introductory parts describe the manufacturing process of the electrical steel, including its specificities in the Pilsen Steel melt shop. Consequently are addressing the objectives and methods of investigations. In the other chapters the EAF is being viewed as closed system, where various input and output items should be considered.

Further, refractory materials used in the EAF and their main ways of use are discussed. Refractory lining topic continues with the description of the wear and tear during the operation of the furnace closing with the interrelations between the wear of the masonry and the characteristics of the slag and furnace arc.

Following chapters are dedicated to EAF with water-cooling pannels and quantifies the loss-making heat flows for different implementations of the bottom and the wall. The next two chapters are devoted to carbon or other complex foamy agents and tiles into the furnace gases blowing through the EAF hearth by bottom. Describe the effects of the technological steps of slag-foaming processes within the melt and energy benefits of intense inert gases agitation

The other chapters are dedicated to practical part. Opening chapters describe the balance sheet. First part deals with the methodology of data collection and the comparison algorithm calculations. Later, calculated deviations and outlined conclusions are theoretically justified.

The second part goes briefly through the analysis of slag zone wear refractory micro-relief. The initial chapters of this section contain procedures training and collection of wear refractory samples and the methods of particular analysis used

Last chapter summarises the findings set out in the conclusions pointing out the comparisons and objectives. Both goals regardless of whether a reduction of the electric energy consumption, or elucidation of the corrosion mechanisms of refractory walls, when applying the foaming slag practice, has managed to be accomplished. Moreover, the „ideal“slag zone wear lining property has been proposed, when working under foamy slag conditions. Moreover, obtained benefits of this paper for further scientific research and foaming slag practice development, were highlighted.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] FRUEHAN, R., *Making, shaping and treating steel*. 11th Edition Steelmaking Volume: The AISE Steel Foundation Pittsburgh, 1999. 667p. ISBN: 0-930767-02-0.
- [2] GANTZ, J.E., *Electric furnace steelmaking*. Iron and steel Society, Inc., kapitola 24, 395 p. ISBN: 0-89520-165-8.
- [3] MAPELLI, C., BARAGIOLA S. Evaluation of energy and exergy performance in EAF during melting and refining period, *Ironmaking and Steelmaking*, October 2006, ISSN 6301- 9233, p. 34- 45.
- [4] PRAKASH, S., MUKHERJEE, K., SINGH, S., MEHROTRA, S.P. Simulation of energy dynamics of electric furnace steelmaking using DRI, *Ironmaking and Steelmaking*, January 2007, ISSN 6301-9233, p. 46 – 62.
- [5] STAROŇ, J., TOMŠŮ, F. *Žiaruvzdorné materiály – výroba, vlastnosti a použitie*. 2.vyd. Bratislava: Vydavateľstvo Alfa 1992. 445 s. ISBN: 80-05-01023-0.
- [6] DARKEN, L.S. *Basic Open Hearth Steelmaking*. 2nd edition volume: The AISE Steel Foundation Pittsburgh, 1951. 598 p. ISBN: 0- 64311-145-7.
- [7] NATALIE, K., EVANS J. N. New range of solubility of silicate oxides in slag, *Ironmaking and Steelmaking*, Vol. 6, 1979, p. 101 – 109, ISSN: 6301-9233.
- [8] HLAVÁČ, J. *Základy technologicie silikátů*. STNL – Nakladatelství technické literatury, kapitola 5, 516 s, ISBN: 04-826-81.
- [9] REITER, V., MELCHER, F., HARMUTH, H. Thermochemical modeling of EAF slags and refractory/slag equilibria. *Sborník UNITECR 2007, 18.- 21. 9. 2007, Dráždany*, ISBN 978-3-00-021528-5.
- [10] SUNAYAMA, H., KAWAHARA, M. Mechanism of corrosion of magnesia-carbon refractory with dense layer in slag contained iron oxide. *Sborník UNITECR , 18. - 21. 9. 2007, Dráždany* ISBN: 978-3-00-021528-5.
- [11] IRONS, G. Modelling of late melting of scrap in an EAF. *Sborník AISTech , 4. – 9. 5. 2008, Pittsburgh, ISSN: 1547-0423*.
- [12] BJORKMAN, B., SINGH, M. CFD model of dissolving of alloy in steel bath. *Stahl und Eisen*, May 2007, p.32- 43.

- [13] KIRSCHEN, M. Impact of water cooled Cu-blocks in refractory linings on the energy balance of electric arc furnaces. *Sborník UNITECR 2007*, 18.-21. 9. 2007, Dráždany ISBN: 978-3-00-021528-5.
- [14] PFEIFER, H., KIRSCHEN, M., SIMOES, J.P. Thermodynamic analysis of EAF electrical energy demand. *Proceedings 8th european electric steelmaking conference*, 9. – 11. 5. 2005 Birmingham
- [15] BENDA, M. *Elektrometalurgie*, VŠB Ostrava 1984, 250 s.
- [16] JEPSON, S. Chemical energy in the EAF: Benefits and limitations. *Electric Furnace Conference Proceedings*, 20. – 24. 4. 2000, Vídeň.
- [17] SCHACHT, CH.A. Thermomechanical Design of EAF Refractory Linings. *Electric Furnace Conference Proceedings*, 7. – 10. 4. 1999, Pittsburgh.
- [18] RYMARCHYK, N., PAULES, J.R. Electric Furnace Lance Maintenance – A critical process, *Electric Furnace Conference Proceedings*, 4. – 7.5. 1995, Philadelphia
- [19] GU I., IRONS, G.A. Physical and mathematical modeling of oxygen lancing and arc jetting in electric arc furnaces, *Electric Furnace Conference Proceedings*, 7. – 10. 4. 1999, Pittsburgh.
- [20] MCGEE, P., IRONS, G.A. Physical Modeling of Oxygen Lance Jets in Foaming Slags, *Electric Furnace Conference proceedings*, 7. – 10. 4. 1999, Pittsburgh.
- [21] OETERS, F. *Metallurgy of Steelmaking*, vydáno Verlag Stahleisen mbH, Dusseldorf, 1994, 512 p, ISBN: 3-514-00354-8
- [22] PARK, S.C., GAYE, H. and Lee, H.G.: Interfacial tension between molten iron and CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃-FeO slag. *Ironmaking and Steelmaking*, Volume 36, No.1, p 32- 38, 2009, ISSN: 6301-9233
- [23] Kutzendorfer.: *Koroze žárovzdorných materiálů*, vydáno Silikátová společnost ČR, řada P-1, Praha 1998, 35 p, ISBN 80-02-01204-6
- [24] Bowman, Kruger, *Arc Furnance Physics*, Steel Institute VDEh, 247 p, ISBN 978-514-00745-1
- [25] Bowman, B.: Effects on furnance arcs of submerging by slag. *Ironmaking and Steelmaking*, Vol. 17, 1990, No.2, p. 123-129, ISSN 6301-9233

- [26] Bartovská, Šišková,: *Co je co v povrchové a koloidní chemii*, verze 1.0, 2005, www.vscht.cz
- [27] Kirschen, M.: *Energieeffizienz und Emissionen der Lichtbogenofen in der Stahlindustrie*, vydáno Verlag Stahleisen GmbH, Dusseldorf, 2007, habilitační práce, 213 p, *ISBN: 978-3-514-00739-0*
- [28] Gottardi, R., Miani, S., Partyka, A.: *Ultra – high chemical power electric arc furnace for 320 t/h. Stahl und Eisen*, srpen 2008
- [29] Feihu, D., Coburn, M., Schemberg, S.: *Kombinierte Brennersysteme erhohen die Effizienz von Lichtbogenofen, Stah und Eisen*, červenec 2008
- [30] Myslivec, T.: *Fyzikálně chemické základy ocelářství*, vydáno SNTL Praha 1971, DT 669.14:541.1, 445 p, *ISBN 04-402-71*
- [31] Turkdogan, E., T.,: *Fundamentals of Steelmaking*, vydal *The Institute of Materials London*, 1996, 331 p, *ISBN: 1- 86125–004 -5*.
- [32] Kohle, S.: *Ersatzschaltbilder und Modelle fur die elektrischen Gosen von Drehstorm – Lichtbogenofen*, Verlag Stahleisen GmbH, Dusseldorf, 1990, habilitační práce, 276 p, *ISBN: 3 – 514 – 00366 –1*
- [33] Kiesling, R.: *Non – metallic Inclusion in Steel, Parts I – IV*, *The Institute of Materials, London 1997*, 60 p, *ISBN: 0 904357 18 X*
- [34] Routschka, G.: *Refractory materials – Pocket Manual*, *Vulkan - Verlag Essen, Essen*, 2004, *second eddition*, *ISBN: 3 – 8027 – 3154 –9*

VLASTNÍ PUBLIKACE

- [1] PŘIBYL M., NOVÁK, M. Nové skladby vyzdívek tepelných agregátů. *Sborník přednášek: Teorie a praxe výroby a zpracování oceli*: 6. - 7. 4. 2004, Rožnov pod Radhoštěm: TANGER s.r.o. Ostrava, 2004. Stránky 142-147. ISBN 80-85988 – 94 - 1.
- [2] PŘIBYL M., NOVÁK, M. Sledování vlivu izolace na životnost vyzdívky lící pánve ASEA. *Sborník přednášek: Teorie a praxe výroby a zpracování oceli*: 5. - 6. 4. 2005, Rožnov pod Radhoštěm: TANGER s.r.o. Ostrava, 2005. Stránky 192-198. ISBN 80-86840 – 08 - 5.
- [3] NOVÁK, M. a kolektiv Vliv technologie pěnivé strusky na životnost žárovzdorné vyzdívky EOP. *Sborník přednášek: Hutní Keramika*: 2. - 3. 10. 2007, Rožnov pod Radhoštěm: TANGER s.r.o. Ostrava, 2007. Stránky 59-68. ISBN 80-86840 – 37 - 6.
- [4] NOVÁK M., PŘIBYL M., BULÍN J., HEIDE R., STRAKA, J. Zkušenosti se zaváděním technologie pěnivé strusky při výrobě čistých a superčistých ocelí v ocelárně PILSEN STEEL. *Sborník přednášek: Teorie a praxe výroby a zpracování oceli*: 2. - 3. 4. 2008, Rožnov pod Radhoštěm: TANGER s.r.o. Ostrava, 2008. Stránky 216-226. ISBN 978-80-86840 – 39 - 0.
- [5] NOVÁK M., STRAKA J., PŘIBYL M. Influence of the slag foaming process applied in high alloyed steel production on refractory wear of EAF at PILSEN STEEL melt shop, *Sborník přednášek: IRON AND STEELMAKING*: 24. - 26. 9. 2008, Malenovice – Frýdlant nad Ostravicí: TANGER s.r.o. Ostrava, 2008. Stránky 103-107. ISBN 978-80-248 – 1831 - 3.
- [6] BRHEL J., NOVÁK M., DOMOVEC M., TLAMICHA P. The latest experience with advanced chemical energy introduction to smaller size furnaces. *Sborník přednášek: EEC 9th European Electric Steelmaking Conference*, Krakow (Poland), May 2008, str. 489-495, ISSN:1733-3490
- [7] NOVÁK M., STRAKA J., PŘIBYL M. Influence of the slag foaming process applied in high alloyed steel production on refractory wear of EAF at PILSEN STEEL melt shop, *Sborník přednášek: 51st International Colloquium on Refractories: 15th – 16th October 2008*, EUROGRESS, Aachen 2008 (SRN). Pag. 43 – 46. ISBN 978 –3 –00– 025895- 4
- [8] NOVÁK M., GORČÍK Z. Production aspects and material evaluation of the forged nuclear cask from 170 tons bottom poured ingot. *Sborník přednášek: International Forging and Material Science*. Santander (Spain), May 2008, str.61-65
- [9] NOVÁK M., STRAKA J., PŘIBYL M. Refractory wear in EAF viewed from the foamy – liquid slag melting processes comparison, *Sborník přednášek: 53rd International Colloquium on Refractories: 8th – 9th September 2010*, EUROGRESS, Aachen 2010 (SRN). Pag. 139 – 144. ISBN 978 –3 –00– 030240- 4